

# PRODUCTION OF POLYCRYSTALLINE THIN FILM AND PRODUCTION OF OXIDE SUPERCONDUCTOR

Patent Number: JP6145977

Publication date: 1994-05-27

Inventor(s): IIJIMA YASUHIRO; others: 01

Applicant(s): FUJIKURA LTD

Requested Patent: JP6145977

Application Number: JP19920293464 19921030

Priority Number (s):

IPC Classification: C23C14/46; C01B13/14; C01G1/00; C01G3/00; C23C14/06; C23C14/54; C30B29/22; H01B13/00; H01L39/24

EC Classification:

Equivalents: JP2996568B2

## Abstract

PURPOSE: To provide the polycrystalline thin film and oxide superconductor having excellent crystal orientability by depositing constituting particles on a base material while irradiating the film forming surface of a base material with an ion beam at a specific incident angle from a diagonal direction.

CONSTITUTION: Many fine crystal grains 20 having the crystal structure of a cubic crystal system are joined and integrated to each other via crystal grain boundaries in the polycrystalline thin film B formed atop the planar base material A. The C-axes of the crystal axes of the respective crystal grains 20 are directed perpendicularly to the film forming surface of the base body A and the a-axes of the crystal axes of the respective crystal grains 20 are directed to the same direction as each other and are intraplanarily oriented. A target of YSZ is used and the upper surface of a base material holder is irradiated with the ion beams emitted from an ion gun at a 50 to 60 deg. angle at the time of forming the polycrystalline thin film B.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145977

(43)公開日 平成6年(1994)5月27日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 23 C 14/46  
C 01 B 13/14  
C 01 G 1/00  
3/00  
C 23 C 14/06

識別記号 広内整理番号  
9046-4K  
Z A A Z 9152-4G  
S  
Z A A  
9271-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数9(全15頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-293464

(22)出願日 平成4年(1992)10月30日

特許法第30条第1項適用申請有り 1992年6月23日~6月26日 財団法人国際超電導産業技術センター開催の「超電導国際研究集会」において文書をもって発表

(71)出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72)発明者 飯島 康裕

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会

社フジクラ内

(72)発明者 田辺 信夫

東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会

社フジクラ内

(74)代理人 弁理士 志賀 正武

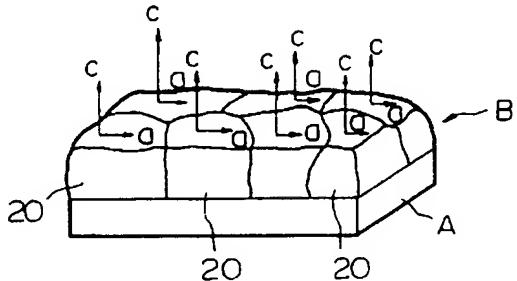
(54)【発明の名称】 多結晶薄膜の製造方法および酸化物超電導体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、基材の成膜面に対して直角向きに結晶軸のc軸を配向させることができ、成膜面と平行な面に沿って結晶粒の結晶軸のa軸とb軸を揃えることができ、結晶配向性に優れた多結晶薄膜を提供することを目的とする。

【構成】 本発明は、スパッタリングによりターゲットの構成粒子を叩き出して基材上に堆積させ、基材上に多結晶薄膜を形成する方法において、前記構成粒子を基材上に堆積させる際に、イオン源が発生させたイオンビームを基材の成膜面に対して斜め方向から50~60度の範囲の入射角度で照射しながら前記構成粒子を基材上に堆積せるものである。

【効果】 本発明は構成粒子を効率的に活性化できる結果、基材の成膜面に対してc軸配向性に加えてa軸配向性とb軸配向性をも向上させた粒界傾角30度以下の多結晶薄膜を得ることができる。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スパッタリングによりターゲットの構成粒子を叩き出して基材上に堆積させ、基材上に多結晶薄膜を形成する方法において、前記構成粒子を基材上に堆積させる際に、イオン源が発生させたイオンビームを基材の成膜面に対して斜め方向から50～60度の範囲の入射角度で照射しながら前記構成粒子を基材上に堆積させることを特徴とする多結晶薄膜の製造方法。

【請求項2】 スパッタリングによりターゲットの構成粒子を叩き出して基材上に堆積させ、基材上に多結晶薄膜を形成する方法において、前記構成粒子を基材上に堆積させる際に、イオン源が発生させたイオンビームを基材の成膜面に対して斜め方向から照射しながら前記構成粒子を基材上に堆積させるとともに、前記イオンビームの電流密度を20μA/cm<sup>2</sup>以上、イオンビーム電圧を150V以上で700V未満とすることを特徴とする多結晶薄膜の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の多結晶薄膜の製造方法において、イオンビームの入射角度を55～60度の範囲に設定して基材上に形成される多結晶薄膜の結晶粒の粒界傾角を25度以内とすることを特徴とする多結晶薄膜の製造方法。

【請求項4】 請求項1、2または3記載のイオンとして、不活性ガスイオン、あるいは、不活性ガスと酸素ガスの混合イオンを用いることを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

【請求項5】 スパッタリングによりターゲットの構成粒子を叩き出して基材上に堆積させ、基材上に多結晶薄膜を形成し、次いでこの多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成する酸化物超電導体の製造方法において、前記構成粒子を基材上に堆積させる際に、イオン源が発生させたイオンビームを基材の成膜面に対して斜め方向から50～60度の範囲の入射角度で照射しつつスパッタ粒子を堆積させて多結晶薄膜を形成し、この多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成することを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

【請求項6】 スパッタリングによりターゲットの構成粒子を叩き出して基材上に堆積させ、基材上に多結晶薄膜を形成し、次いでこの多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成する酸化物超電導体の製造方法において、前記構成粒子を基材上に堆積させる際に、イオン源が発生させたイオンビームを基材の成膜面に対して斜め方向から照射しつつスパッタ粒子を堆積させるとともに、前記イオンビームの電流密度を20μA/cm<sup>2</sup>以上、イオンビーム電圧を150V以上で700V未満として多結晶薄膜を形成し、この多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成することを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

【請求項7】 請求項5または6記載の酸化物超電導体の製造方法において、イオンビームの入射角度を55～60度の範囲に設定して基材上に形成される多結晶薄

膜の結晶粒の粒界傾角を25度以内とすることを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

【請求項8】 請求項5、6または7記載の多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成する際に、多結晶薄膜の結晶に対して酸化物超電導体の結晶をエピタキシャル成長させることを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

【請求項9】 イオンとして、不活性ガスイオン、あるいは、不活性ガスと酸素ガスの混合イオンを用いることを特徴とする請求項5、6、7または8記載の酸化物超電導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は結晶方位の整った多結晶薄膜の製造方法と結晶方位の整った酸化物超電導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年になって発見された酸化物超電導体は、液体窒素温度を超える臨界温度を示す優れた超電導体であるが、現在、この種の酸化物超電導体を実用的な超電導体として使用するためには、種々の解決すべき問題点が存在している。その問題点の1つが、酸化物超電導体の臨界電流密度が低いという問題である。

【0003】 前記酸化物超電導体の臨界電流密度が低いという問題は、酸化物超電導体の結晶自体に電気的な異方性が存在することが大きな原因となっており、特に酸化物超電導体はその結晶軸のa軸方向とb軸方向には電気を流し易いが、c軸方向には電気を流しにくいことが知られている。このような観点から酸化物超電導体を基材上に形成してこれを超電導体として使用するためには、基材上に結晶配向性の良好な状態の酸化物超電導体を形成し、しかも、電気を流そうとする方向に酸化物超電導体の結晶のa軸あるいはb軸を配向させ、その他の方向に酸化物超電導体のc軸を配向させる必要がある。

【0004】 従来、基板や金属テープなどの基材上に結晶配向性の良好な酸化物超電導層を形成するために種々の手段が試みられてきた。その1つの方法として、酸化物超電導体と結晶構造の類似したMgOあるいはSrTiO<sub>3</sub>などの単結晶基材を用い、これらの単結晶基材上にスパッタリングなどの成膜法により酸化物超電導層を形成する方法が実施されている。

【0005】 前記MgOやSrTiO<sub>3</sub>の単結晶基材を用いてスパッタリングなどの成膜法を行なえば、酸化物超電導層の結晶が単結晶基材の結晶を基に結晶成長するために、その結晶配向性を良好にすることが可能であり、これらの単結晶基材上に形成された酸化物超電導層は、数十万～数百万A/cm<sup>2</sup>程度の十分に高い臨界電流密度を発揮することが知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、酸化物超電導体を導電体として使用するためには、テープ状などの

長尺の基材上に結晶配向性の良好な酸化物超電導層を形成する必要がある。ところが、金属テープなどの基材上に酸化物超電導層を直接形成すると、金属テープ自体が多結晶体でその結晶構造も酸化物超電導体と大きく異なるために、結晶配向性の良好な酸化物超電導層は到底形成できないものである。しかも、酸化物超電導層を形成する際に行なう熱処理によって金属テープと酸化物超電導層との間で拡散反応が生じて酸化物超電導層の結晶構造が崩れ、超電導特性が劣化する問題がある。

【0007】そこで従来、金属テープなどの基材上に、スパッタ装置を用いて  $MgO$  や  $SrTiO_3$  などの中間層を被覆し、この中間層上に酸化物超電導層を形成することが行なわれている。ところがこの種の中間層上にスパッタ装置により形成した酸化物超電導層は、単結晶基材上に形成された酸化物超電導層よりもかなり低い臨界電流密度（例えば数千～一万  $A/cm^2$  程度）しか示さないという問題があった。これは、以下に説明する理由によるものと考えられる。

【0008】図9は、金属テープなどの基材1上にスパッタ装置により中間層2を形成し、この中間層2上にスパッタ装置により酸化物超電導層3を形成した酸化物超電導体の断面構造を示すものである。図9に示す構造において、酸化物超電導層3は多結晶状態であり、多数の結晶粒4が無秩序に結合した状態となっている。これらの結晶粒4の1つ1つを個々に見ると各結晶粒4の結晶のc軸は基材表面に対して垂直に配向しているものの、a軸とb軸は無秩序な方向を向いているものと考えられる。

【0009】このように酸化物超電導層の結晶粒毎にa軸とb軸の向きが無秩序になると、結晶配向性の乱れた結晶粒界において超電導状態の量子的結合性が失なわれる結果、超電導特性、特に臨界電流密度の低下を引き起こすものと思われる。また、前記酸化物超電導体がa軸およびb軸配向していない多結晶状態となるのは、その下に形成された中間層2がa軸およびb軸配向していない多結晶状態であるために、酸化物超電導層3を成膜する場合に、中間層2の結晶に整合するように酸化物超電導層3が成長するためであると思われる。

【0010】ところで、前記酸化物超電導体の応用分野以外において、多結晶体の基材上に各種の配向膜を形成する技術が利用されている。例えば光学薄膜の分野、光磁気ディスクの分野、配線基板の分野、高周波導波路や高周波フィルタ、空洞共振器などの分野であるが、いずれの技術においても基材上に膜質の安定した配向性の良好な多結晶薄膜を形成することが課題となっている。即ち、多結晶薄膜の結晶配向性が良好であるならば、その上に形成される光学薄膜、磁性薄膜、配線用薄膜などの質が向上するわけであり、更に基材上に結晶配向性の良好な光学薄膜、磁性薄膜、配線用薄膜などを直接形成できるならば、なお好ましい。

【0011】また、高周波数帯域で使用される磁気ヘッドのコア材として、高透磁率を有し、熱的にも安定なパーマロイ、あるいは、センドストなどの磁性薄膜が実用化されている。これらの磁性薄膜は、従来、蒸着やスパッタにより所定の基板上に形成されるが、これらの磁性薄膜の結晶方位の配向性が低いものであると、磁性薄膜の磁気異方性の制御が困難になり、膜面内では結晶粒の方位が無秩序になり、透磁率の高周波特性が損なわれる問題があった。また、膜面内での結晶軸の軸方向が無秩序であると、面内磁化にスキューやリップルと呼ばれる局所的なゆらぎが発生し、前述のように透磁率の高周波特性が損なわれることになる。

【0012】本発明は前記課題を解決するためになされたもので、基材の成膜面に対して直角向きに結晶軸のc軸を配向させることができると同時に、成膜面と平行な面に沿って結晶粒の結晶軸のa軸およびb軸をも揃えることができ、結晶配向性に優れた多結晶薄膜を提供すること、および、結晶配向性に優れた酸化物超電導層を備えた酸化物超電導体を提供することを目的とする。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は前記課題を解決するために、スパッタリングによりターゲットの構成粒子を叩き出して基材上に堆積させ、基材上に多結晶薄膜を形成する方法において、前記構成粒子を基材上に堆積させる際に、イオン源が発生させたイオンビームを基材の成膜面に対して斜め方向から50～60度の範囲の入射角度で照射しながら前記構成粒子を基材上に堆積させるものである。

【0014】請求項2記載の発明は前記課題を解決するために、スパッタリングによりターゲットの構成粒子を叩き出して基材上に堆積させ、基材上に多結晶薄膜を形成する方法において、前記構成粒子を基材上に堆積させる際に、イオン源が発生させたイオンビームを基材の成膜面に対して斜め方向から照射しながら前記構成粒子を基材上に堆積せるとともに、前記イオンビームの電流密度を20  $\mu A/cm^2$  以上、イオンビーム電圧を150以上で700V未満とするものである。

【0015】請求項3記載の発明は前記課題を解決するために、請求項1記載の多結晶薄膜の製造方法において、イオンビームの入射角度を55～60度の範囲に設定して基材上に形成される多結晶薄膜の結晶粒の粒界傾角を25度以内とするものである。

【0016】請求項4記載の発明は前記課題を解決するために、請求項1または2記載のイオンとして、不活性ガスイオン、あるいは、不活性ガスと酸素ガスの混合イオンを用いるものである。

【0017】請求項5記載の発明は前記課題を解決するために、スパッタリングによりターゲットの構成粒子を叩き出して基材上に堆積させ、基材上に多結晶薄膜を形成し、次いでこの多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成

する酸化物超電導導体の製造方法において、前記構成粒子を基材上に堆積させる際に、イオン源が発生させたイオンビームを基材の成膜面に対して斜め方向から50～60度の範囲の入射角度で照射しつつスパッタ粒子を堆積させて多結晶薄膜を形成し、この多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成するものである。

【0018】請求項6記載の発明は前記課題を解決するために、スパッタリングによりターゲットの構成粒子を叩き出して基材上に堆積させ、基材上に多結晶薄膜を形成し、次いでこの多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成する酸化物超電導導体の製造方法において、前記構成粒子を基材上に堆積させる際に、イオン源が発生させたイオンビームを基材の成膜面に対して斜め方向から照射しつつスパッタ粒子を堆積させるとともに、前記イオンビームの電流密度を $20\mu A/cm^2$ 以上、イオンビーム電圧を150V以上で700V未満として多結晶薄膜を形成し、この多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成するものである。

【0019】請求項7記載の発明は前記課題を解決するために、請求項5または6記載の酸化物超電導導体の製造方法において、イオンビームの入射角度を55～60度の範囲に設定して基材上に形成される多結晶薄膜の結晶粒の粒界傾角を25度以内とするものである。

【0020】請求項8記載の発明は前記課題を解決するために、請求項5、6または7記載の多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成する際に、多結晶薄膜の結晶に対して酸化物超電導層の結晶をエピタキシャル成長させることを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

【0021】請求項9記載の発明は前記課題を解決するために、イオンとして、不活性ガスイオン、あるいは、不活性ガスと酸素ガスの混合イオンを用いることを特徴とする請求項5、6、7または8記載の酸化物超電導体の製造方法。

#### 【0022】

【作用】スパッタリングによりターゲットから叩き出したスパッタ粒子を基材上に堆積させる際に、基材の斜め方向50～60度の範囲からイオンビームも同時に照射するので、構成粒子が効率的に活性化される結果、基材の成膜面に対してc軸配向性に加えてa軸配向性とb軸配向性も向上する。その結果、結晶粒界が多数形成された多結晶薄膜であっても、結晶粒ごとのa軸配向性とb軸配向性とc軸配向性のいずれもが良好になり、膜質の向上した多結晶薄膜が得られる。また、スパッタの際の構成粒子を活性化するには、アルゴンイオンまたはアルゴンイオンと酸素イオンの混合イオンが好ましい。

【0023】なお、前記多結晶薄膜の結晶配向性が整う要因として本発明からは、以下のことを想定している。基板上に形成された立方晶の多結晶薄膜の結晶の単位格子においては、基板法線方向が<100>軸であり、他の<010>軸と<001>軸は、いずれも、<100>

軸に直交する方向となる。これらの方向に対し、基板法線に対して斜め方向から入射するイオンビームを考慮すると、単位格子の原点に対して単位格子の対角線方向、即ち、<111>軸に沿って入射する場合は54.7度の入射角度となる。ここで前記のようにイオンビームの入射角度が50～60度の範囲で良好な結晶配向性を示すことは、イオンビームの入射角度が前記54.7度と一致するかその前後になることが関連していると思われ、これらの角度が一致するか、近似した場合にイオンチャンネリングが最も効果的に起こり、基材上に堆積している結晶において、基材の上面で前記角度に一致する配置関係になった原子のみが選択的に残り易くなり、その他の乱れた原子配列のものは斜めに入射されるイオンビームが発生させるスパッタ効果によりスパッタされて除去される結果、配向性の良好な原子の集合した結晶のみが選択的に残って堆積し、これが原因となって結晶配向性が整うものと推定している。

【0024】従ってイオンビーム電圧は低過ぎるとイオン照射不足になって前記効果を生じにくくし、高すぎると逆にスパッタ効果を生じて結晶配向性を乱してしまうことになる。以上のことから、イオンビームの電流密度は $20\mu A/cm^2$ 以上とすることが好ましく、イオンビーム電圧は150V以上で700V未満とすることが好ましい。

【0025】また、前記結晶配向性の良好な多結晶薄膜上に酸化物超電導層をエピタキシャル成長させるならば、酸化物超電導層が多結晶薄膜の結晶に沿って結晶成長する結果、酸化物超電導層もa軸配向性とb軸配向性とc軸配向性の良好なものが得られる。

#### 【0026】

【実施例】以下、図面を参照して本発明の実施例について説明する。図1は本発明の多結晶薄膜を基材上に形成した一実施例を示すものであり、図1においてAは板状の基材、Bは基材Aの上面に形成された多結晶薄膜を示している。前記基材Aは、例えば板材、線材、テープ材などの種々の形状のものを用いることができ、基材Aは、銀、白金、ステンレス鋼、銅などの金属材料や合金、あるいは、各種ガラスあるいは各種セラミックスなどからなるものである。

【0027】前記多結晶薄膜Bは、立方晶系の結晶構造を有する微細な結晶粒20が、多数、相互に結晶粒界を介して接合一体化されてなり、各結晶粒20の結晶軸のc軸は基材Aの上面（成膜面）に対して直角に向けられ、各結晶粒20の結晶軸のa軸どうしおよびb軸どうしは、互いに同一方向に向けられて面内配向されている。また、各結晶粒20のc軸が基材Aの（上面）成膜面に対して直角に配向されている。そして、各結晶粒20のa軸（あるいはb軸）どうしは、それらのなす角度（図2に示す粒界傾角K）を30度以内にして接合一体化されている。

【0028】次に前記多結晶薄膜Bを製造する装置について説明する。図3は前記多結晶薄膜Bを製造する装置の一例を示すものであり、この例の装置は、スパッタ装置にイオンビームアシスト用のイオンガンを設けた構成となっている。

【0029】本例の装置は、基材Aを水平に保持する基材ホルダ11と、この基材ホルダ11の斜め上方に所定間隔をもって対向配置された板状のターゲット12と、前記基材ホルダ11の斜め上方に所定間隔をもって対向され、かつ、ターゲット12と離間して配置されたイオンガン13と、前記ターゲット12の下方においてターゲット12の下面に向けて配置されたスパッタビーム照射装置14を主体として構成されている。また、図中符号15は、ターゲット12を保持したターゲットホルダを示している。

【0030】また、本実施例の装置は図示略の真空容器に収納されていて、基材Aの周囲を真空雰囲気に保持できるようになっている。更に前記真空容器には、ガスボンベなどの雰囲気ガス供給源が接続されていて、真空容器の内部を真空などの低圧状態で、かつ、アルゴンガスあるいはその他の不活性ガス雰囲気または酸素を含む不活性ガス雰囲気にすることができるようになっている。

【0031】なお、基材Aとして長尺の金属テープ(ハステロイ製あるいはステンレス製などのテープ)を用いる場合は、真空容器の内部に金属テープの送出装置と巻取装置を設け、送出装置から連続的に基材ホルダ11に基材Aを送り出し、続いて巻取装置で巻き取ることでテープ状の基材上に多結晶薄膜を連続成膜することができるよう構成することが好ましい。前記基材ホルダ11は内部に加熱ヒータを備え、基材ホルダ11の上に位置された基材Aを所用の温度に加熱できるようになっている。また、基材ホルダ11の底部には角度調整機構Dが付設されている。この角度調整機構Dは、基材ホルダ11の底部に接合された上部支持板5と、この上部支持板5にピン結合された下部支持板6と、この下部支持板6を支持する基台7を主体として構成されている。前記上部支持板5と下部支持板6とはピン結合部分を介して互いに回動自在に構成されており、基材ホルダ11の水平角度を調整できるようになっている。なお、本例では基材ホルダ11の角度を調整する角度調整機構Dを設けたが、角度調整機構Dをイオンガン13に取り付けてイオンガン13の傾斜角度を調整し、イオンビームの入射角度を調整するようにしても良い。また、角度調整機構は本実施例の構成に限るものではなく、種々の構成のものを採用することができるのは勿論である。

【0032】前記ターゲット12は、目的とする多結晶薄膜を形成するためのものであり、目的の組成の多結晶薄膜と同一組成あるいは近似組成のものなどを用いる。ターゲット12として具体的には、MgOあるいはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で安定化したジルコニア(YSZ)、MgO、Sr

TiO<sub>3</sub>などを用いるがこれに限るものではなく、形成しようとする多結晶薄膜に見合うターゲットを用いれば良い。

【0033】前記イオンガン13は、容器の内部に、蒸発源を収納し、蒸発源の近傍に引き出し電極を備えて構成されている。そして、前記蒸発源から発生した原子または分子の一部をイオン化し、そのイオン化した粒子を引き出し電極で発生させた電界で制御してイオンビームとして照射する装置である。粒子をイオン化するには直流放電方式、高周波励起方式、フィラメント式、クラスタイオンビーム方式などの種々のものがある。フィラメント式はタンクステン製のフィラメントに通電加熱して熱電子を発生させ、高真空中で蒸発粒子と衝突させてイオン化する方法である。また、クラスタイオンビーム方式は、原料を入れたるつばの開口部に設けられたノズルから真空中に出てくる集合分子のクラスターを熱電子で衝撃してイオン化して放射するものである。本実施例においては、図4(a)に示す構成の内部構造のイオンガン13を用いる。このイオンガン13は、筒状の容器16の内部に、引出電極17とフィラメント18とArガスなどの導入管19とを備えて構成され、容器16の先端からイオンをビーム状に平行に照射できるものである。

【0034】前記イオンガン13は、図3に示すようにその中心軸Sを基材Aの上面(成膜面)に対して入射角度θ(基材Aの垂線(法線)と中心線Sとのなす角度)でもって傾斜させて対向されている。この入射角度θは50~60度の範囲が好ましいが、55~60度の範囲が最も好ましい。従ってイオンガン13は基材Aの上面に対して傾斜角θでもってイオンビームを入射できるように配置されている。なお、前記イオンガン13によって基材Aに照射するイオンビームは、He<sup>+</sup>、Ne<sup>+</sup>、Ar<sup>+</sup>、Xe<sup>+</sup>、Kr<sup>+</sup>などの希ガスのイオンビーム、あるいは、それらと酸素イオンの混合イオンビームなどで良い。ただし、多結晶薄膜の結晶構造を整えるためには、ある程度の原子量が必要であり、あまりに軽量のイオンでは効果が薄くなることを考慮すると、Ar<sup>+</sup>、Kr<sup>+</sup>などのイオンを用いることが好ましい。

【0035】前記スパッタビーム照射装置14は、イオンガン13と同等の構成をなし、ターゲット12に対してイオンビームを照射してターゲット12の構成粒子を叩き出すことができるものである。なお、本発明装置ではターゲット13の構成粒子を叩き出すことができる事が重要であるので、ターゲット12に高周波コイルなどで電圧を印可してターゲット12の構成粒子を叩き出し可能なように構成し、スパッタビーム照射装置14を省略しても良い。

【0036】次に前記構成の装置を用いて基材A上にYSZの多結晶薄膜Bを形成する場合について説明する。基材A上に多結晶薄膜Bを形成するには、YSZのターゲットを用いるとともに、角度調整機構Dを調節してイ

オンガン13から照射されるイオンビームを基材ホルダ11の上面に50~60度の範囲の角度で照射できるようにする。次に基材Aを収納している容器の内部を真空引きして減圧雰囲気とする。そして、イオンガン13とスパッタビーム照射装置14を作動させる。

【0037】スパッタビーム照射装置14からターゲット12にイオンビームを照射すると、ターゲット12の構成粒子が叩き出されて基材A上に飛来する。そして、基材A上に、ターゲット12から叩き出した構成粒子を堆積させると同時に、イオンガン13からA+イオンと酸素イオンの混合イオンビームを照射する。このイオン照射する際の入射角度θは、50~60度が最も好ましい。ここでθを90度とすると、多結晶薄膜のc軸は基材Aの成膜面に対して直角に配向するものの、基材Aの成膜面上に(111)面が立つので好ましくない。また、θを30度とすると、多結晶薄膜はc軸配向すらしなくなる。前記のような好ましい範囲の角度でイオンビーム照射するならば多結晶薄膜の結晶の(100)面が立つようになる。

【0038】このような入射角度でイオンビーム照射を行ないながらスパッタリングを行なうことで、基材A上に形成されるYSZの多結晶薄膜の結晶軸のa軸とb軸とを配向させることができると、これは、堆積されている途中のスパッタ粒子に対して適切な角度でイオンビーム照射されたことにより効率的に活性化された結果によるものと思われる。

【0039】なお、この多結晶薄膜Bの結晶配向性が整う要因として本発明らは、以下のことを想定している。YSZの多結晶薄膜Bの結晶の単位格子は、図4(b)に示すように立方晶であり、この結晶格子においては、基板法線方向が<100>軸であり、他の<010>軸と<001>軸はいずれも図4(b)に示す方向となる。これらの方向に対し、基板法線に対して斜め方向から入射するイオンビームを考慮すると、図4(b)の原点Oに対して単位格子の対角線方向、即ち、<111>軸に沿って入射する場合は54.7度の入射角度となる。ここで前記のように入射角度50~60度の範囲で良好な結晶配向性を示すことは、イオンビームの入射角度が前記54.7度と一致するかその前後になった場合、イオンチャンネリングが最も効果的に起こり、基材A上に堆積している結晶において、基材Aの上面で前記角度に一致する配置関係になった原子のみが選択的に残り易くなり、その他の乱れた原子配列のものはイオンビームのスパッタ効果によりスパッタされて除去される結果、配向性の良好な原子の集合した結晶のみが選択的に残って堆積してゆくものと推定している。

【0040】以上のことから、イオンビームを照射する際のイオンビーム電圧は低過ぎるとイオン照射不足になって前記効果を生じにくくし、高すぎると逆にスパッタ効果が高くなってしま結晶配向性を乱してしまうことにな

る。以上のことから、イオンビームの電流密度は20μA/cm<sup>2</sup>以上とすることが好ましく、イオンビーム電圧は150V以上で700V未満とすることが好ましい。

【0041】図1と図2に、前記の方法でYSZの多結晶薄膜Bが堆積された基材Aを示す。なお、図1では結晶粒20が1層のみ形成された状態を示しているが、結晶粒20の多層構造でも差し支えないのは勿論である。

10

【0042】次に、図5と図6は本発明に係る酸化物超電導体の一実施例を示すものであり、本実施例の酸化物超電導体23は、板状の基材Aと、この基材Aの上面に形成された多結晶薄膜Bと、多結晶薄膜Bの上面に形成された酸化物超電導層Cとからなっている。前記基材Aと多結晶薄膜Bは先の例において説明した材料と同等の材料から構成され、多結晶薄膜Bの結晶粒20は、図1と図2に示すように粒界傾角30度以内になるよう結晶配向されている。

20

【0043】次に、酸化物超電導層Cは、多結晶薄膜Bの上面に被覆されたものであり、その結晶粒23のc軸は多結晶薄膜Bの上面に対して直角に配向され、その結晶粒23…のa軸とb軸は先に説明した多結晶薄膜Bと同様に基材上面と平行な面に沿って面内配向し、結晶粒23どうしが形成する粒界傾角K'は30度以内にされている。この酸化物超電導層を構成する酸化物超電導体は、Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>、Y<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>O<sub>x</sub>、Y<sub>3</sub>Ba<sub>3</sub>Cu<sub>6</sub>O<sub>x</sub>なる組成、あるいは(B<sub>1</sub>,P<sub>b</sub>)<sub>2</sub>C<sub>a</sub><sub>2</sub>S<sub>r</sub><sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>、(B<sub>1</sub>,P<sub>b</sub>)<sub>2</sub>C<sub>a</sub><sub>2</sub>S<sub>r</sub><sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>x</sub>なる組成、あるいは、Tl<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>C<sub>a</sub><sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>、Tl<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>C<sub>a</sub><sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>x</sub>なる組成などに代表される臨界温度の高い酸化物超電導体である。

30

40

【0044】次に酸化物超電導層Cを形成する装置について説明する。図7は酸化物超電導層を成膜法により形成する装置の一例を示すもので、図7はレーザ蒸着装置を示している。この例のレーザ蒸着装置30は、処理容器31を有し、この処理容器31の内部の蒸着処理室32に基材Aとターゲット33を設置できるようになっている。即ち、蒸着処理室32の底部には基台34が設けられ、この基台34の上面に基材Aを水平状態で設置できるようになっているとともに、基台34の斜め上方に支持ホルダ36によって支持されたターゲット33が傾斜状態で設けられている。処理容器31は、排気孔37を介して図示略の真空排気装置に接続されて内部を所定の圧力に減圧できるようになっている。

50

【0045】前記ターゲット33は、形成しようとする酸化物超電導層Cと同等または近似した組成、あるいは、成膜中に逃避しやすい成分を多く含有させた複合酸化物の焼結体あるいは酸化物超電導体などの板体からなっている。前記基台34は加熱ヒータを内蔵したもので、基材Aを所望の温度に加熱できるようになっている。

【0046】一方、処理容器31の側方には、レーザ発光装置38と第1反射鏡39と集光レンズ40と第2反射鏡41とが設けられ、レーザ発光装置38が発生させたレーザビームを処理容器31の側壁に取り付けられた透明窓42を介してターゲット33に集光照射できるようになっている。レーザ発光装置38はターゲット33から構成粒子を叩き出すことができるものであれば、YAGレーザ、CO<sub>2</sub>レーザ、エキシマレーザなどのいずれのものを用いても良い。

【0047】次に前記YSZの多結晶薄膜Bの上に、酸化物超電導層Cを形成する場合について説明する。前記のように基材A上にYSZの多結晶薄膜Bを形成したならば、この多結晶薄膜B上に酸化物超電導層を形成する。酸化物超電導層を多結晶薄膜B上に形成する場合、この例では図7に示すレーザ蒸着装置30を使用する。

【0048】多結晶薄膜Bが形成された基材Aを図7に示すレーザ蒸着装置30の基台34上に設置し、蒸着処理室32を真空ポンプで減圧する。ここで必要に応じて蒸着処理室32に酸素ガスを導入して蒸着処理室32を酸素雰囲気としても良い。また、基台34の加熱ヒータを作動させて基材Aを所望の温度に加熱する。

【0049】次にレーザ発光装置38から発生させたレーザビームを蒸着処理室32のターゲット33に集光照射する。これによってターゲット33の構成粒子がえぐり出されるか蒸発されてその粒子が多結晶薄膜B上に堆積する。ここで構成粒子の堆積の際に多結晶薄膜Bが予めc軸配向し、a軸とb軸でも配向しているので、多結晶薄膜B上に形成される酸化物超電導層Cの結晶のc軸とa軸とb軸も多結晶薄膜Bに整合するようにエピタキシャル成長して結晶化する。これによって結晶配向性の良好な酸化物超電導層Cが得られる。

【0050】前記多結晶薄膜B上に形成された酸化物超電導層Cは、多結晶状態となるが、この酸化物超電導層Cの結晶粒の1つ1つにおいては、図6に示すように基材Aの厚さ方向に電気を流しにくいかく配向し、基材Aの長手方向にa軸どうしあるいはb軸どうしが配向している。従って得られた酸化物超電導層は結晶粒界における量子的結合性に優れ、結晶粒界における超電導特性の劣化が少ないので、基材Aの面方向に電気を流しやすく、臨界電流密度の優れたものが得られる。

【0051】一方、図8は、多結晶薄膜を製造するための装置の他の例を示すものである。この例の装置において図3に記載した装置と同等の構成部分には同一符号を付してそれらの説明を省略する。この例の装置において図3に示す装置と異っているのは、ターゲット12を3個設け、スパッタビーム照射装置14を3個設け、基材Aとターゲット12に高周波電源29を接続した点である。

【0052】この例の装置では、3個のターゲット12、12、12から、それぞれ別種の粒子を叩き出して

基材A上に堆積させて複合膜を形成することができるのと、より複雑な組成の多結晶膜でも製造できる特徴がある。また、高周波電源30を作動させてターゲット12からスパッタすることもできる。この例の装置を用いて前記方法を実施する場合も図3に示す装置の場合と同様に配向性に優れた多結晶薄膜を得ることができる。

【0053】(製造例) 図3に示す構成の装置を使用し、この装置を収納した容器内部を真空ポンプで真空引きして $3.0 \times 10^{-4}$ トールに減圧した。基材は、幅10mm、厚さ0.5mm、長さ10cmのハステロイC276テープを使用した。ターゲットはYSZ(安定化ジルコニア)製のものを用い、スパッタ電圧1000V、スパッタ電流100mA、イオン源のビームの入射角度を5度に設定し、イオン源のアシスト電圧を300Vに、イオンビームの電流密度を $10 \sim 70 \mu A/cm^2$ にそれぞれ設定して基材上にスパッタリングと同時にイオン照射を行なって厚さ0.3μmの膜状のYSZ層を形成した。ここで前記イオンビームの電流密度とは、試料近くに接地した電流密度計測装置の計測数値によるものである。

【0054】得られた各YSZの多結晶薄膜試料についてCuK $\alpha$ 線を用いたθ-2θ法によるX線回折試験を行なった。図10～図13は、イオン源の入射角55度、イオンビーム電圧300Vでイオンビームの電流密度を $10 \mu A/cm^2$ 、 $20 \mu A/cm^2$ 、 $40 \mu A/cm^2$ 、 $70 \mu A/cm^2$ にそれぞれ測定した試料の回折強度を示す図である。図10～図13に示す結果から、イオンビームの電流密度を $20 \sim 70 \mu A/cm^2$ に設定した試料では、YSZの(200)面あるいは(400)面のピークが認められ、YSZの多結晶薄膜の(100)面が基材表面と平行な面に沿って配向しているものと推定することができ、YSZの多結晶薄膜がそのc軸を基材上面に垂直に配向させて形成されていることが判明した。なお、図10に示す結果から、イオンビーム電流密度を $10 \mu A/cm^2$ とした試料にあってはYSZのピークが見られない。よってイオンビーム電流密度が低過ぎると多結晶薄膜の結晶配向性の制御ができないことが判明した。

【0055】統いて図14～図17は、前記の各試料における極点図を示すものである。これらの図からも明らかなように、イオンビームの電流密度を $10 \mu A/cm^2$ とした試料ではc軸配向性が見られず、図10～図13に示す結果と同等の結果が得られた。以上のことから、イオンビームを照射する際の電流密度は $20 \mu A/cm^2$ 以上必要であることが明らかになった。

【0056】図18～図20は、イオン源の入射角度90度でイオンビーム電圧とイオンビーム電流を適宜変更して測定した試料の回折強度を示す図である。ここで各図に示すビーム電流とは実験に用いたイオンガンの負荷用電流を示している。図18～図20に示す結果から、

イオン源の入射角度を90度に設定してもYSZの(200)ピークと(400)ピークを認めることができ、c軸配向性に関しては十分な配向性が認められた。

【0057】次に、前記のようにc軸配向された各試料において、YSZ多結晶薄膜のa軸あるいはb軸が配向しているか否かを測定した。その測定のためには、図21に示すように、基材A上に形成されたYSZの多結晶薄膜にX線を角度θで照射するとともに、入射X線を含む鉛直面において、入射X線に対して $2\theta$  (58.7度)の角度の位置にX線カウンター25を設置し、入射X線を含む鉛直面に対する水平角度φの値を適宜変更して、即ち、基材Aを図21において矢印に示すように回転角φだけ回転させることにより得られる回折強さを測定することにより多結晶薄膜Bのa軸どうしまたはb軸どうしの配向性を計測した。その結果を図22と図23に示す。

【0058】図22に示すようにイオンビームの入射角度を55度に設定して製造した試料の場合、回折ピークが表われず、φを90度と0度とした場合、即ち、回転角φに対して90度おきにYSZの(311)面のピークが現われている。これは、基板面内におけるYSZの(011)ピークに相当しており、YSZ多結晶薄膜のa軸どうしまたはb軸どうしが配向していることが明らかになった。これに対し、図23に示すように、イオンビーム入射角度を90度に設定して製造した試料の場合、特別なピークが見られず、a軸とb軸の方向は無秩序になってることが判明した。

【0059】以上の結果から前記装置によって製造された試料の多結晶薄膜は、c軸配向は勿論、a軸どうし、および、b軸どうしも配向していることが明らかになった。よって配向性に優れたYSZなどの多結晶薄膜を製造できることが明らかになった。

【0060】一方、図24は、図22で用いたYSZ多結晶薄膜の試料を用い、この試料の多結晶層の各結晶粒における結晶配向性を試験した結果を示す。この試験では、図21を基に先に説明した方法でX線回折を行なう場合、φの角度を-10度~45度まで5度刻みの値に設定した際の回折ピークを測定したものである。図24に示す結果から、得られたYSZの多結晶薄膜の回折ピークは、粒界傾角30度以内では表われるが、45度では消失していることが明らかである。従って、得られた多結晶薄膜の結晶粒の粒界傾角は、30度以内に収まっていることが判明し、良好な配向性を有することが明らかになった。

【0061】次に前記の製造条件とほぼ同等の条件でイオンビーム電圧を500V、700V、200V、150Vのそれぞれの値に設定し、イオンビームの電流密度を $40\mu A/cm^2$ 、 $50\mu A/cm^2$ 、 $20\mu A/cm^2$ 、 $30\mu A/cm^2$ のそれぞれの値に設定して製造した試料についてX線回折試験を行なった。それらの結果を

図25~図29に示す。

【0062】また、図25~図29に示す試験結果から得られた前記のようなイオンビーム電圧およびイオンビーム電流密度の関係と、多結晶薄膜の結晶配向性の関連性を図30に示す。図30に示す結果から、イオンビーム電圧とイオンビーム電流密度はいずれも高過ぎても低過ぎても不適であり、イオンビーム電圧は150V以上であって700Vよりも少ないことが必要であり、かつ、イオンビームの電流密度は $20\mu A/cm^2$ 以上が必要であることが判明した。

【0063】次に、イオンビーム電圧を300V、イオンビームの電流密度を $40\mu A/cm^2$ 、イオンビームエネルギーを300eVに設定し、イオンビームの入射角度を0度~65度まで変更して多結晶薄膜を製造した場合、得られた多結晶薄膜の結晶の(111)方向の分布における入射角度と半值全幅の関係を示すものである。なお、前記の半值全幅は、得られた各試料について、図16に示すような極点図を求め、この極点図の中心から図16に示すような補助線e、fを引いた場合に、これらの補助線eとfのなす角度αの半分の角度、即ち、ピーク比半分にて求めた。図31に示す結果から、イオンビームの入射角度が50~60度の範囲で結晶配向性が良好になることが明らかになった。また、特に、イオンビームの入射角度を55~60度にすることで、粒界傾角を25度程度の極小値にできることも明らかになった。

【0064】次に、前記多結晶薄膜上に図7に示す構成のレーザ蒸着装置を用いて酸化物超電導層を形成した。ターゲットとして、 $Y_{0.7}Ba_{1.7}Cu_{3.0}O_{7-x}$ なる組成の酸化物超電導体からなるターゲットを用いた。また、蒸着処理室の内部を $10^{-6}$ トールに減圧し、室温にてレーザ蒸着を行なった。ターゲット蒸発用のレーザとして波長193nmのArFレーザを用いた。その後、400°Cで60分間、酸素雰囲気中において熱処理した。得られた酸化物超電導体は、幅0.5mm、長さ10cmのものである。

【0065】この酸化物超電導体を冷却し、臨界温度と臨界電流密度の測定を行なった結果、臨界温度=90K、臨界電流密度= $500000A/cm^2$ を示し、極めて優秀な超電導特性を発揮することを確認できた。

#### 【0066】

【発明の効果】以上説明したように本発明の多結晶薄膜の製造方法によれば、スパッタリングによりターゲットから叩き出した構成粒子を基材に堆積させる際に、斜め方向50度~60度の角度でイオンビームを照射するので、構成粒子を効率的に活性化できる結果、基材の成膜面に対してc軸配向性に加えてa軸配向性とb軸配向性をも向上させた粒界傾角30度以下の多結晶薄膜を得ることができる。更に、イオンビームの入射角度を55~60度にすることで更に良好に結晶配向性を整えること

ができ、粒界傾角 25 度以内の良好な結晶配向性の多結晶薄膜を得ることができる。前記の多結晶薄膜は、それを回転させて得られる X 線回折の回折ピークが 90 度おきに出現するので、多結晶薄膜を構成する結晶粒の a 軸と b 軸における面内配向性が良好であり、また、そのピークの出現範囲は 0 ~ 30 度の範囲になるので、粒界傾角が 30 度になっていることも明らかである。

【0067】また、多結晶薄膜の製造時のイオンビームの電流密度を 20  $\mu\text{mA}/\text{cm}^2$  以上とし、イオンビーム電圧を 150 V 以上、かつ、700 V より少なくすることで、良好な結晶配向性の多結晶薄膜を確実に製造することができる。なお、イオンビームとして用いるイオンは不活性ガスイオンあるいは不活性ガスイオンと酸素ガスの混合イオンが好ましい。

【0068】次に本発明に係る酸化物超電導体の製造方法によれば、基材上にイオンビームの入射角度 50 度 ~ 60 度で前記のような結晶配向性の良好な多結晶薄膜を形成し、その上に酸化物超電導層を形成する。前記多結晶薄膜は、それを回転させて得られる X 線回折の回折ピークが 90 度おきに出現するので、多結晶薄膜を構成する結晶粒の面内配向性が良好であり、その上に酸化物超電導層を生成するので結晶配向性の良好な酸化物超電導層を形成できる。よって、酸化物超電導層の結晶粒の a 軸どうしあるいは b 軸どうしの向きも揃えることができるので、臨界電流密度の高い酸化物超電導体を得ることができる。更に、イオンビームの入射角度を 55 ~ 60 度にすることで更に良好に結晶配向性を整えることができ、粒界傾角 25 度以内の良好な結晶配向性の多結晶薄膜を得ることができるので、更に結晶配向性の優れた酸化物超電導体を得ることができる。

【0069】また、多結晶薄膜の製造時のイオンビームの電流密度を 20  $\mu\text{mA}/\text{cm}^2$  以上とし、イオンビーム電圧を 150 V 以上、かつ、700 V より少なくすることで、良好な結晶配向性の多結晶薄膜を確実に製造することができ、これを基に酸化物超電導層を形成することで、臨界電流密度の高い酸化物超電導体を確実に得ることができる。なお、前記イオンビームとして用いるイオンは不活性ガスイオンあるいは不活性ガスイオンと酸素ガスの混合イオンが好ましい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は本発明方法により形成された多結晶薄膜を示す構成図である。

【図 2】図 2 は図 1 に示す多結晶薄膜の結晶粒とその結晶軸方向および粒界傾角を示す拡大平面図である。

【図 3】図 3 は本発明方法を実施して基材上に多結晶薄膜を製造する装置の一例を示す構成図である。

【図 4】図 4 は図 3 に示す装置のイオン源の一例を示す断面図である。

【図 5】図 5 は図 1 に示す多結晶薄膜の上に形成された酸化物超電導層を示す構成図である。

【図 6】図 6 は図 5 に示す酸化物超電導層の結晶粒とその結晶軸方向および粒界傾角を示す拡大平面図である。

【図 7】図 7 は多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成するための装置の一例を示す構成図である。

【図 8】図 8 は本発明装置の他の実施例を示す構成図である。

【図 9】図 9 は従来の装置で製造された多結晶薄膜を示す構成図である。

【図 10】図 10 はイオンビーム入射角度 55 度、イオンビーム電圧 300 V、イオンビーム電流密度 10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  で製造した多結晶薄膜の X 線回折結果を示すグラフである。

【図 11】図 11 はイオンビーム入射角度 55 度、イオンビーム電圧 300 V、イオンビーム電流密度 20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  で製造した多結晶薄膜の X 線回折結果を示すグラフである。

【図 12】図 12 はイオンビーム入射角度 55 度、イオンビーム電圧 300 V、イオンビーム電流密度 40  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  で製造した多結晶薄膜の X 線回折結果を示すグラフである。

【図 13】図 13 はイオンビーム入射角度 55 度、イオンビーム電圧 300 V、イオンビーム電流密度 70  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  で製造した多結晶薄膜の X 線回折結果を示すグラフである。

【図 14】図 14 はイオンビーム入射角度 55 度、イオンビーム電圧 300 V、イオンビーム電流密度 10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  で製造した多結晶薄膜の極点図である。

【図 15】図 15 はイオンビーム入射角度 55 度、イオンビーム電圧 300 V、イオンビーム電流密度 20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  で製造した多結晶薄膜の極点図である。

【図 16】図 16 はイオンビーム入射角度 55 度、イオンビーム電圧 300 V、イオンビーム電流密度 40  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  で製造した多結晶薄膜の極点図である。

【図 17】図 17 はイオンビーム入射角度 55 度、イオンビーム電圧 300 V、イオンビーム電流密度 70  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  で製造した多結晶薄膜の極点図である。

【図 18】図 18 はイオンビーム入射角度 90 度、イオンビーム電圧 300 V、イオンビーム電流 2.5 mA と 4.5 mA で製造した多結晶薄膜の X 線回折結果を示すグラフである。

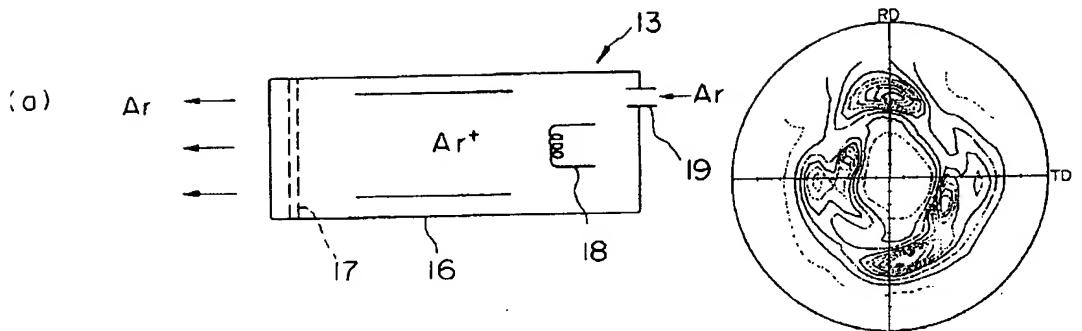
【図 19】図 19 はイオンビーム入射角度 90 度、イオンビーム電圧 500 V、イオンビーム電流 1.5 mA、2.5 mA、3.5 mA で製造した多結晶薄膜の X 線回折結果を示すグラフである。

【図 20】図 20 はイオンビーム入射角度 90 度、イオンビーム電圧 700 V、イオンビーム電流 2.5 mA で製造した多結晶薄膜の X 線回折結果を示すグラフである。

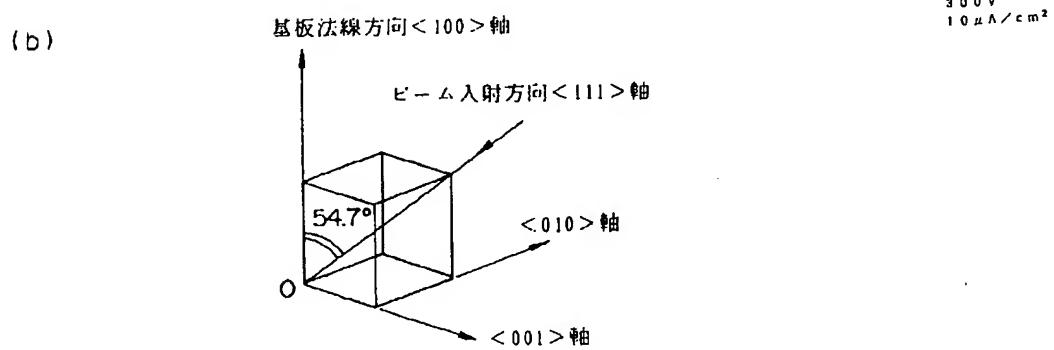
【図 21】図 21 は多結晶薄膜の a 軸および b 軸配向性を調べるために行なった試験を説明するための構成図である。



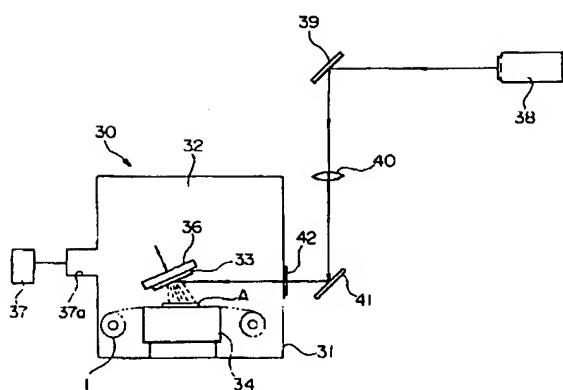
【図4】



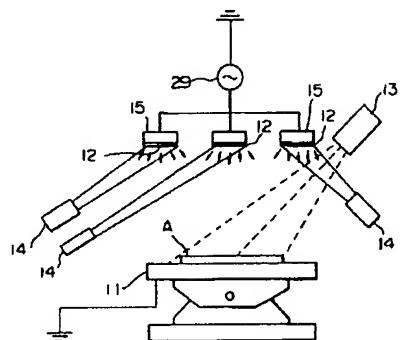
【図14】



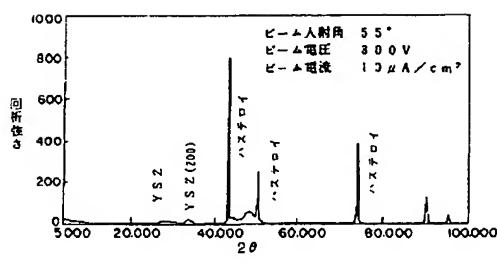
【図7】



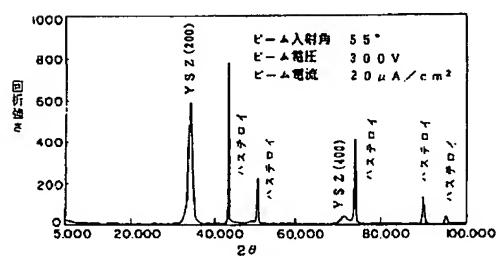
【図8】



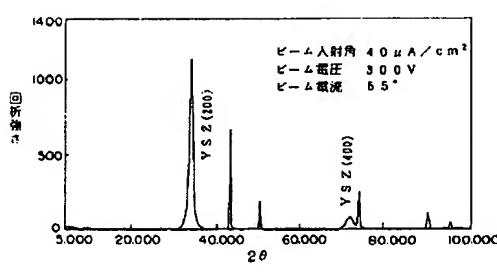
【図10】



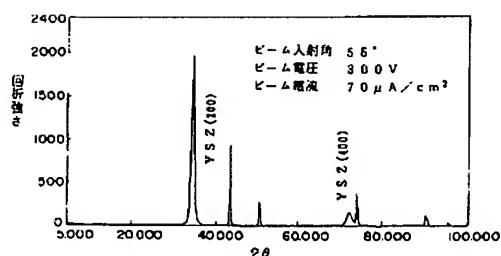
【図11】



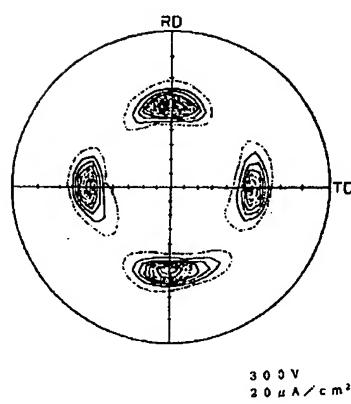
【図12】



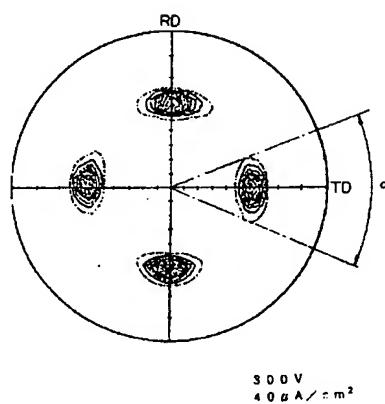
【図13】



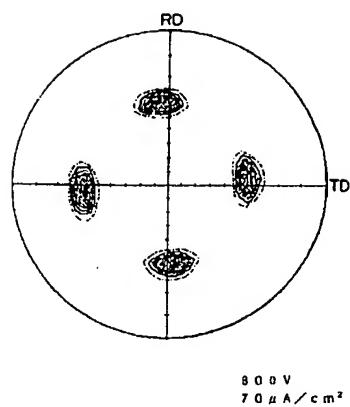
【図15】



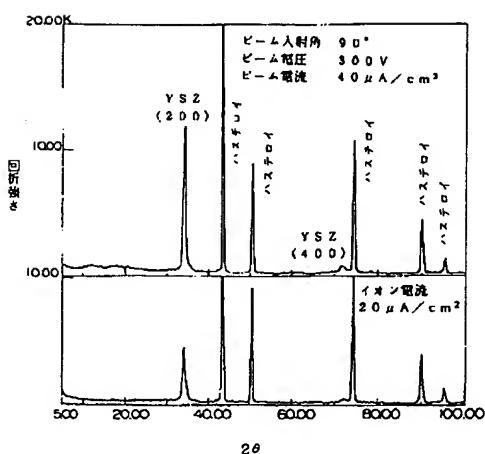
【図16】



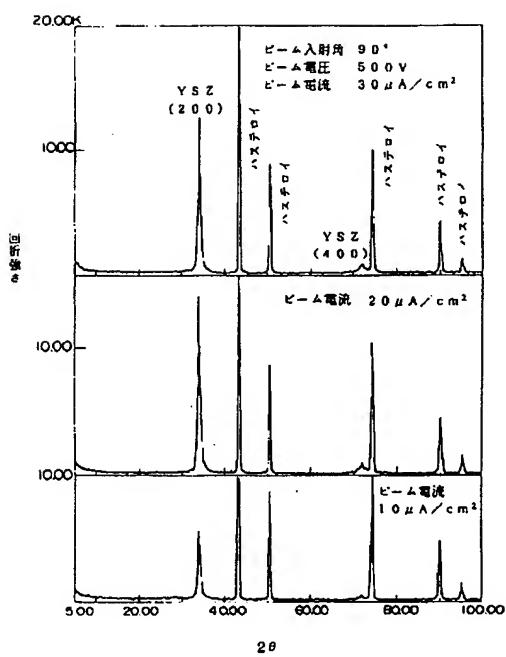
【図17】



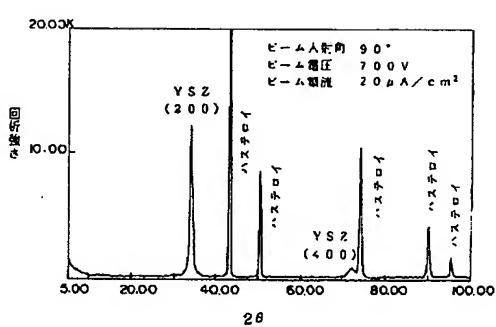
【図18】



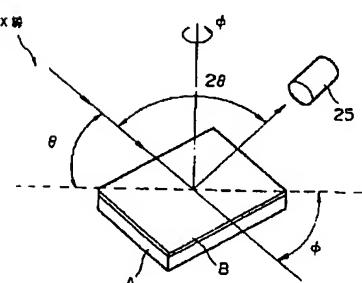
【図19】



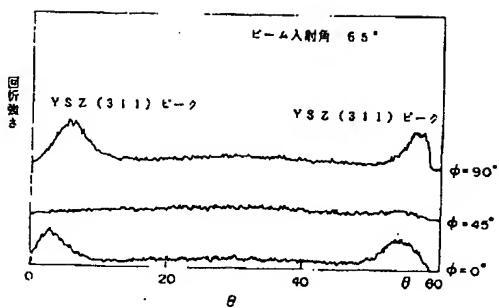
【図20】



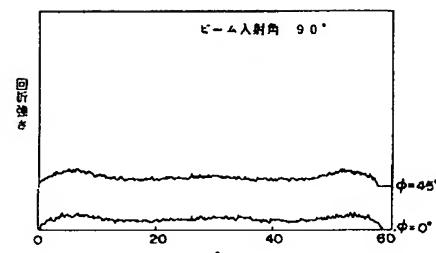
【図21】



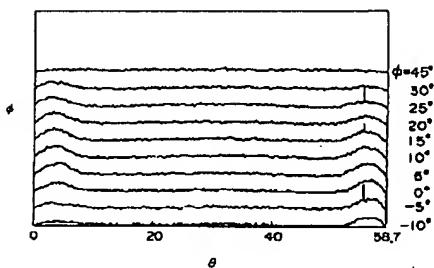
【図22】



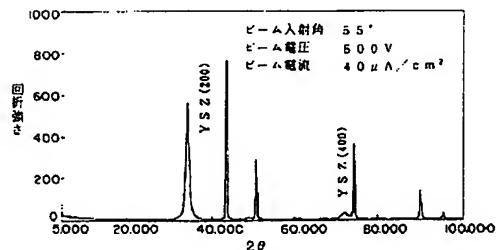
【図23】



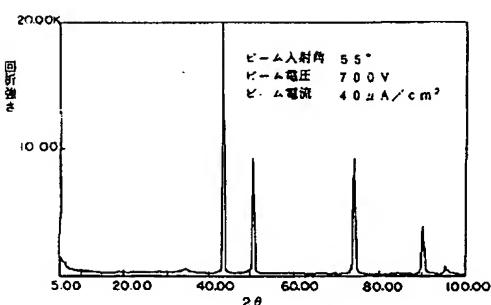
【図24】



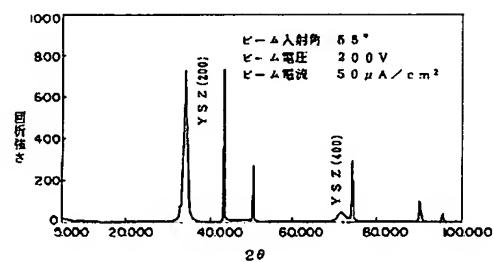
【図25】



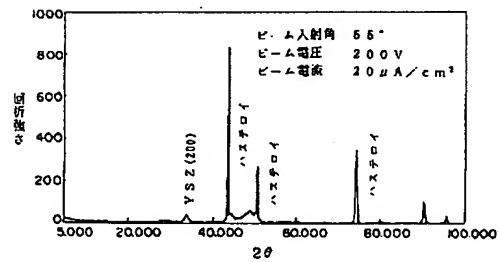
【図26】



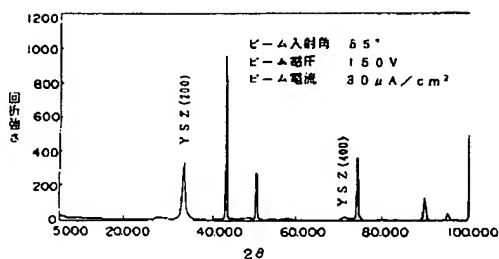
【図27】



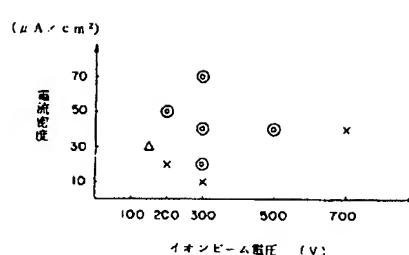
【図28】



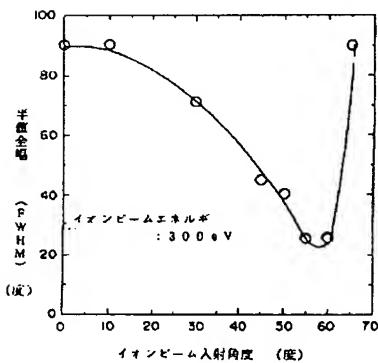
【図29】



【図30】



【図31】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 23 C 14/54		8520-4K		
C 30 B 29/22	501 H	7821-4G		
H 01 B 13/00	565 D	7244-5G		
H 01 L 39/24	ZAA B	9276-4M		
// H 01 B 12/06	ZAA	7244-5G		